

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27245

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 F 1/1337	5 2 5	7610-2K		
C 08 G 69/26	N S A	9286-4 J		
C 09 K 19/02		6742-4 H		
19/38		6742-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全9頁)

(21)出願番号 特願平3-180927

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 木村 陽一  
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 南沢 寛  
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 野村 好弘  
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶配向膜用組成物、これを用いた液晶配向膜、液晶挾持基板及び液晶表示素子

## (57)【要約】

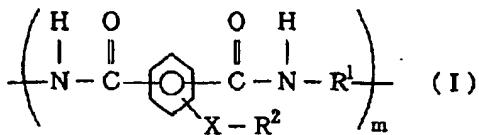
【目的】 耐熱性、有機溶剤への溶解性に優れ、低温、短時間で良好なプレチルト角を有する液晶配向膜を形成できる液晶配向膜用組成物を提供する。

【構成】 5-ヒドロキシイソフタル酸ドекノアートクロライド等の特定構造の酸成分とテレフタル酸等の特定構造の酸成分とを特定のモル比で用い、ジアミノジフェニルエーテル等のジアミン成分と反応させて得たポリアミド樹脂を含有する液晶配向膜用組成物、これを用いた液晶配向膜、液晶挾持基板及び液晶表示素子。

## 【特許請求の範囲】

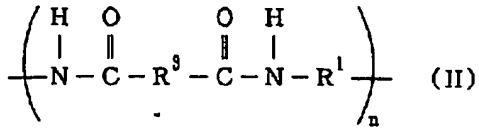
【請求項1】 一般式(I)

【化1】

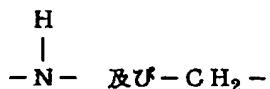
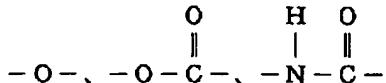


及び一般式(II)

【化2】

(ただし、一般式(I)及び(II)中、R<sup>1</sup>はジアミンのアミノ基を除いた2価の残基を示し、Xは

【化3】



からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素原子数1～30の、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はフルオロアルキル基を示し、R<sup>3</sup>はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた2価の残基を示し、mは一般式(I)で表わされる繰り返し単位の個数を示し、nは一般式(II)で表わされる繰り返し単位の個数を示し、m/nは、1.0/9.0～4.9/5.1である)で表わされる繰り返し単位を含有してなるポリアミド樹脂を含有する液晶配向膜用組成物。

【請求項2】 m+nが1.0～1.000である請求項1記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の液晶配向膜用組成物から形成された液晶配向膜。

【請求項4】 請求項3記載の液晶配向膜を有する液晶挿持基板。

【請求項5】 液晶に面して電極が設けられた液晶挿持基板上に請求項1又は2記載の液晶配向膜用組成物から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶配向膜用組成物、これを用いた液晶配向膜、液晶挿持基板及び液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶の電気光学的な特性を利用した液晶表示素子としては、誘電異方性をもつネマチック液晶を使用し電場をかけて動的散乱効果を利用してDS型液晶表示素子が利用されていた。しかし最近ではより作動電圧が低く、表示機能向上が容易な、液晶分子を90度螺旋構造をもつように配向したツイストネマチック(TN)液晶表示素子に置換されてきている(例えば、特公昭51-13666号公報)。このため配向膜の作製方法として、基板に二酸化ケイ素等の無機化合物からなる薄膜を斜方蒸着する方法、基板に界面活性剤あるいは有機高分子の膜を形成した後、これをラビング処理(フェルト布等で一定の方向に擦る)する方法が知られている。

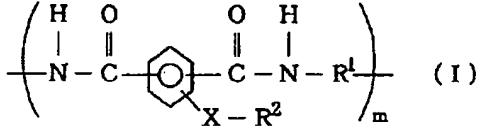
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら二酸化ケイ素等を斜方蒸着する方法は、大面積で安定した配向膜をつけることは難しく、コスト的にも大量生産には適さない。ポリイミド樹脂を用いた配向膜(例えば、特開昭51-65960号公報)は、溶剤に不溶で高い耐熱性を有し信頼性に優れた液晶表示素子が得られるものの、樹脂そのものが黄褐色のために表示品質が落ちる。また、イミド環の閉環縮合を完了させるために300℃以上で30分以上の熱処理を伴うので、基板の変形、カラーフィルターの変色、透明導電膜の抵抗値の上昇等の問題点がある。これらの問題を解決するために、側鎖を有するポリアミド樹脂を用いた液晶表示素子が提案されている。この液晶表示素子は、熟処理温度が200℃と低く、透明性にも優れているが、有機溶剤溶解性が高すぎるため、耐液晶性が十分とはいえない。本発明は前記のような問題点を解決し、より高度の信頼性テストに耐えうる液晶配向膜用組成物、これを用いた液晶配向膜、液晶挿持基板及び液晶表示素子を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

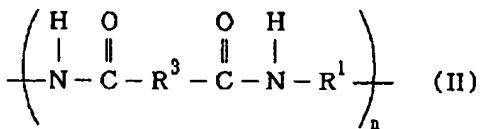
【課題を解決するための手段】 本発明は一般式(I)

【化4】



及び一般式(II)

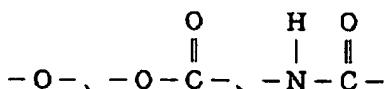
【化5】



(ただし、一般式(I)及び(II)中、R<sup>1</sup>はジアミンのアミノ基を除いた2価の残基を示し、Xは

3

【化6】



からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、 $\text{R}^2$  10  
は水素原子、炭素原子数1~30の、直鎖若しくは分岐  
鎖のアルキル基又はフルオロアルキル基を示し、 $\text{R}^1$  は  
ジカルボン酸のカルボキシル基を除いた2価の残基を示  
し、 $m$ は一般式(I)で表わされる繰り返し単位の個数  
を示し、 $n$ は一般式(II)で表わされる繰り返し単位\*



4

\*の個数を示し、 $m/n$ は、10/90~49/51である)で表わされる繰り返し単位を含有してなるポリアミド樹脂を含有する液晶配向膜用組成物に関する。

【0005】また、本発明は、前記液晶配向膜用組成物から形成された液晶配向膜に関する。

【0006】また、本発明は、前記液晶配向膜を有する液晶挿持基板に関する。

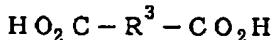
【0007】また、本発明は、液晶に面して電極が設けられた液晶挿持基板上に、前記の液晶配向膜用組成物から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

【0008】本発明における一般式(I)及び一般式(II)で表わされる繰り返し単位を含有してなるポリアミド樹脂は、一般式(III)

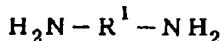
【化7】

(III)

(ただし、 $X$ 、 $R^1$ は一般式(I)におけると同意義である)で表わされるジカルボン酸、このジハライド又は※20 【化8】



(ただし $R^3$ は一般式(II)におけると同意義である)で表わされるジカルボン酸、このジハライド又はこ★



(ただし $R^2$ は一般式(I)及び一般式(II)におけると同意義である)で表わされるジアミンの一種又は二種以上とを重縮合させることにより製造できる。

【0009】上記ポリアミド樹脂の重縮合方法としては、低温重縮合法、直接重縮合法、活性エステル法等を採用することができる。

【0010】低温重縮合法では、例えば、上記ジアミン1当量に対して上記ジカルボン酸のジハライドを好ましくは0.9~1.2当量使用し、トリエチルアミン、トリブロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン等の第三級アミン、酸化プロピレン、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等の1,2-エポキシドなどの酸化受容剤の存在下、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等の非反応性極性溶媒中でマイナス十数度から該有機溶媒の還流温度までの範囲の温度下に反応させればよい。

【0011】直接重縮合法では、例えば、上記ジカルボン酸と上記ジアミンを当量又はほぼ当量使用し、トリフェニルホスファイト、三塩化りん、縮合りん酸エステル等のりん系触媒の存在下、ビリジン、上記したのと同様の非反応性極性有機溶媒等の中で室温から還流温度までの範囲内の温度下で反応させればよい。この場合、りん系触媒は上記ジカルボン酸又は上記ジアミンと当量又はほぼ当量で使用され、ビリジン又はその誘導体は上記ジカ

※このジエステル及び一般式(IV)

(IV)

★のジエステルの一種又は二種以上と一般式(V)

【化9】

(V)

ルボン酸または上記ジアミンに対して10モル%以上使用することが好ましい。

【0012】活性エステル法では、例えば、上記ジカルボン酸ジハライドと1-ヒドロキシベンゾトリアゾールとの反応によりベンゾトリアジルエステルを製造し、このエステルと上記ジアミンを当量またはほぼ当量使用し、上記したのと同様の非反応性極性有機溶媒中で室温又はそれ以上の温度下に反応させればよい。

【0013】以上のようにして得られた反応液をメタノール等の低級アルコール、水などの上記有機溶媒と相溶性であって、樹脂に対して貪溶媒である溶剤の大過剰に注いで沈殿物を得、これを濾別し、乾燥することによって本発明におけるポリアミド樹脂を回収することができる。

【0014】上記一般式(III)中、 $R^2$ としての炭素原子数1~30の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチル-ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、トリアコンチル基等がある。これらの基の水素原子をフッ素原子で置換したものが、炭素原子数1~30の

5

フルオロアルキル基としてあげられる。炭素原子数が30を越えると耐熱性、耐液晶性等が劣る。

【0015】上記一般式(I I I)で表わされるジカルボン酸としては、5-デシルオキシソフタル酸、5-ヘキサフルオロデシルオキシソフタル酸、バーフルオロデシルオキシソフタル酸、5-ヒドロキシソフタル酸ドデカノアート、5-ヒドロキシソフタル酸ヘキサフルオロデカノアート、5-ヒドロキシソフタル酸バーフルオロデカノアート、N-ドデシル-5-アミノイソフタル酸、N-ドテカノイル-5-アミノイソフタル酸、5-ドデシルイソフタル酸、2-ドデシルオキシテレフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸ドデカノアート、N-ドデシル-2-アミノテレフタル酸、N-ドテカノイル-2-アミノテレフタル酸、5-ドデシルテレフタル酸等がある。

【0016】これらの一般式(I I I)で表わされるジカルボン酸の中でも、一般式(I I I)におけるXが-O-又は-O-CO-であるものが好ましい。Xが-O-であるものは耐薬品性に優れる。Xが-O-CO-であるものは、合成が容易である。

【0017】上記一般式(IV)で表わされるカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸がある。

【0018】この他に、カルボン酸成分としてアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸を用いてもよいが、これら脂肪族ジカルボン酸は、全カルボン酸成分に対して30モル%以下で用いることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸が多すぎると、耐熱性が低下しやすい。

【0019】上記一般式(V)で表わされるジアミンとしては、メタトルレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、5-クロロ-m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノビフェニル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-

6

[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミンビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等の芳香族ジアミンがあげられる。

【0020】これらの他に、1,3-ジアミノジクロヘキサン、1,4-ジアミノジクロヘキサン、4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン等の脂環式ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン等のシロキサンジアミンを用いても良いが、そのようなジアミンの合計使用量は、全ジアミン成分に対して30モル%以下で用いることが好ましい。これらが多すぎると耐熱性が低下しやすい。

【0021】本発明における一般式(I)及び一般式(I I)で表わされる繰り返し単位を含有してなるポリアミド樹脂について、その一般式(I)及び一般式(I I)中のR<sup>1</sup>としては、前記の一般式(V)で表わされるジアミンからアミノ基を除いた2価の残基があげられる。また、R<sup>2</sup>としては、前記の一般式(I I I)につきR<sup>2</sup>として示したものがあげられる。また、R<sup>3</sup>としては、前記の一般式(IV)で表わされるジカルボン酸の残基があげられる。

【0022】一般式(I)で表わされる繰り返し単位と一般式(I I)で表わされる繰り返し単位の構成比m/nはモル比で10/90~49/51とされる。10/90未満では、プレチルト角が小さくなり、49/51を越えると耐熱性、耐液晶性等の特性が劣る。20/80~42/58とされることが好ましく、25/75~42/58とされることがより好ましい。この範囲において構成比を変えることにより、所望のプレチルト角を選ぶことができる。

【0023】本発明における一般式(I)及び一般式(I I)で表わされる繰り返し単位を含有してなるポリアミド樹脂は、液晶及び水に不溶である。この樹脂を必

要に応じて溶剤に溶解し、必要に応じて添加剤等を加え、液晶配向膜用組成物とし、これを酸化インジウム等の透明導電膜を電極として有する基板に塗布し、100～200°Cで加熱乾燥した後、ラビングして液晶配向膜の形成された液晶挿持基板を得ることができる。このようにして作成した2枚の液晶挿持基板を配向制御膜を対向させて平行に配置し、その間に液晶、必要に応じてカーラル剤等を封入させることにより、液晶表示素子を得ることができる。

【0024】本発明の液晶表示素子は、液晶の配向性が良好で、液晶配向膜の屈折率が高いことより電極である透明導電膜のパターンが無点灯時でも見える（ネサ見え）現象がなく、また、液晶配向膜自体の着色がほとんどないため、コントラストの良好な明るい液晶表示素子である。

【0025】本発明においては、前記ポリアミド樹脂を塗布した後、単に溶剤を蒸発乾燥させ、ラビング処理を行えばよいので、斜方蒸着法等に比べ、短時間で液晶配向膜が得られる。形成する液晶配向膜の膜厚は、通常、100～30000Å、好ましくは200～2000Åであるが、非常に薄膜のために溶剤の沸点以下でも十分乾燥可能であり、従来のポリイミド膜を形成する方法に比べて、100～200°Cで5～30分程度と、低温、短時間で成膜することができる。

【0026】前記基板としては、ガラス板、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート等があげられる。この基板の上に設ける電極としては、酸化インジウム及び酸化錫からなる合金等があげられ、これらは蒸着によって透明導電膜として形成できる。

【0027】前記溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、シクロヘキサン等の単独またはこれらの混合溶剤、あるいはさらに前記ポリアミド樹脂を溶解可能な範囲でセロソルブ類、トルエン、キシレン等を適量混合したものがあげられる。

【0028】液晶配向膜用組成物は、通常、固型分濃度0.1～40重量%として調整され、これをディップ法、スプレー法、印刷法、刷毛塗り法、スピンドルコート法等により電極を設けた基板上に塗布することができる。

【0029】ここで、接着性の向上を目的として、市販のシラン系、チタネート系のカップリング剤を使用して電極を設けた基板を前処理するかあるいは液晶配向膜用組成物に添加使用してもなんら差し支えない。

#### 【0030】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0031】製造例1

滴下ロート、温度計を付けたフラスコに5-ヒドロキシ

イソフタル酸20g(0.11mmol)を入れ、ピリジン100mlに溶解した。攪拌しながら発熱に注意して、塩化ドデカノイル28.8g(0.13mol)を滴下した。1時間攪拌した後、メタノール20mlを添加し反応を停止した。反応溶液を冷した2規定塩酸600mlに注ぎ、ジエチルエーテルを用いて抽出を行った。有機層を2規定塩酸、飽和食塩水で洗浄し、溶媒を減圧留去して白色固体を得た。再結晶(メタノール)により精製し、白色針状結晶の5-ヒドロキシイソフタル酸ドデカノアートを得た。この5-ヒドロキシイソフタル酸ドデカノアートを常法により塩化チオニルと反応させて5-ヒドロキシイソフタル酸ドデカノアートクロライドを得た。

#### 【0032】製造例2

リーピッヒ冷却管、温度計を付けた三口フラスコに5-ヒドロキシイソフタル酸100g(0.55mol)を入れ、メタノール300ml、1,2-ジクロロエタン300ml、硫酸50mlを添加し懸濁させた。懸濁液を加熱攪拌すると5-ヒドロキシイソフタル酸は完全に溶解した。1日加熱還流し、反応終了後メタノールを減圧留去し析出した白色固体をジエチルエーテルに溶解した。このジエチルエーテル溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧で溶媒を留去し、得られた白色結晶を再結晶(メタノール/ヘキサン)により精製し、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチルエステルを得た。

【0033】つぎにリーピッヒ冷却管、温度計を付けた三口フラスコに5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチルエステル50g(0.24mol)、臭化ドデシル92g(0.37mol)、炭酸カリウム35g(0.25mol)、ヨウ化カリウム0.2g(0.0012mol)を入れ、アセトン500mlに懸濁した。この懸濁液を1日加熱還流し、反応終了後、沈殿物を濾過して除き、溶媒を減圧留去した。得られた5-ドデシルオキシイソフタル酸ジメチルエステルは、精製せずに次の反応に用いた。

【0034】リーピッヒ冷却管、温度計を付けた三口フラスコに前述で得られた5-ドデシルオキシイソフタル酸ジメチルエステルを入れ、水酸化カリウム50g(0.89mol)の水溶液(250ml)に懸濁した。7時間加熱還流し、反応終了後この水溶液を塩化メチレンで洗浄した。水槽を濃塩酸でpH1に調整し、硫酸アンモニウムを用いて塩析しながらジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧で留去し、得られた白色結晶を再結晶(アセトン)により精製し、5-ドデシルオキシイソフタル酸を得た。この5-ドデシルオキシイソフタル酸を常法により塩化チオニルと反応させて5-ドデシルオキシイソフタル酸クロライドを得た。

【0035】以下において、配向の安定性の評価、プレ

チルト角の測定は、ギャップが $30\text{ }\mu\text{m}$ の $180^\circ$ 捻ったセルを使用し、封入液晶にはZLI-1132 (Merck社製) を用いた。プレチルト角の測定はクリスタルローテーション法 (F. Nakano et al, Jpn. J. Appl. Phys., 19, (10) 2013 (1980) 記載の方法) により行った。

## 【0036】実施例1

攪拌装置、窒素導入管及び温度計を備えた四つロフラスコに窒素下に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.57 g (12.9 mmol), 1, 3-ビス(3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 0.36 g (1.4 mmol) 及び酸化プロピレン 2.6 g (4.8 mmol) を入れN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 3.5 ml に溶解した。攪拌しながら、5-ヒドロキシイソフタル酸ドデカノアートクロライド 2.15 g (5.4 mmol) とテレフタル酸クロライド 1.81 g (8.9 mmol) の混合物を少しづつ添加した。このとき、系内の温度は $30^\circ\text{C}$ 以下に保った。反応系の粘度が高くなるので、所望の粘度になったら攪拌を停止し、反応液を大量の水に注いだ。生じた沈殿を $10^\circ\text{C}$ で一晩乾燥した。

【0037】このようにして得られたポリアミド樹脂を3重量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンとブチルセロソルプアセテートの重量比6:4混合液に溶解し、ワニスを調製した。このワニスを、十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上に、スピナーを用いて

3000 rpmで均一に塗布した。 $200^\circ\text{C}$ で30分間乾燥して、膜厚 $500\text{ \AA}$ のポリアミド樹脂皮膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向膜を有するガラス基板を作製した。この基板から液晶表示素子を作製し、クロスニコル中で観察したところ良好な配向を示した。この素子のプレチルト角を測定したところ $5.4^\circ$ であった。また、この素子に対し $90^\circ\text{C}$ 30分のアニール処理を行ったところ配向状態は良好であり、プレチルト角は $4.7^\circ$ であった。

【0038】ポリアミド樹脂皮膜の乾燥温度が $150^\circ\text{C}$ であること以外は、上記と同様にして液晶表示素子を作製した。この素子をクロスニコル中で観察したところ良好な配向を示した。この素子のプレチルト角を測定したところ $5.4^\circ$ であった。また、この素子に対し $90^\circ\text{C}$ 30分のアニール処理を行ったところ配向状態は良好であり、プレチルト角は $5.5^\circ$ であった。

## 【0039】実施例2及び比較例1~3

5-ヒドロキシイソフタル酸ドデカノアートクロライドの使用量及びテレフタル酸クロライドの使用量を変更し、一部の例においてイソフタル酸クロライドを使用したことを除いては、実施例1と同様にポリアミド樹脂を合成し、該樹脂のワニスを調製した。このものを用いて実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、評価を行った結果を実施例1と合わせて表1として次に示した。

## 【0040】

【表1】

11

12

表1

	一般式(I)及び(II)におけるm, n(モル比)		溶解性	耐熱性	ドメイン	プレチルト角		プレチルト角 アニール後
	m	n				注1	注2	
比較例 1	C <sub>12</sub> H-テル 1.00	0	○	×	注1	10.5°	—	—
比較例 2	C <sub>12</sub> H-テル 6.2.2	3.7.8	TPC ○	×	注2	8.3°	—	—
実施例 1	C <sub>12</sub> H-テル 3.7.8	6.2.2	TPC ○	○	○	5.4°	4.7°	5.4° 5.5°
実施例 2	C <sub>12</sub> H-テル 3.0	6.2.2	TPC IPC 7.8	○	○	5.2°	4.6°	5.2° 5.2°
比較例 3	C <sub>12</sub> H-テル 1.0	2.7.8	TPC IPC 2.7.8	○	○	2.1°	—	—

【0041】C<sub>12</sub>エステル：5-ヒドロキシイソフタル酸デカノアートクロライド

TPC : テレフタル酸クロライド

IPC : イソフタル酸クロライド

注1: 90°C、30分のアニール処理で液晶配向膜が液晶に侵された。

注2: 斑点状ドメインが発生した。

【0042】実施例3、4及び比較例4~6

5-ヒドロキシイソフタル酸デカノアートクロライドに代えて5-ドデシルオキシイソフタル酸クロライドを

40 使用した以外は、上記実施例1~2及び比較例1~3と同様にして合成、調整、作製及び評価を行った。結果を表2として次に示した。

【0043】

【表2】

表2

	一般式(I)及び(II)におけるm, n(モル比)		溶解性	耐熱性	ドメイン	プレチルト角		アニール後	アニール後
	m	n				初期200°C	アニール後		
比較例4	C <sub>12</sub> I-テル 1 0 0	0	○	×	注1	×	11.6°	-	-
比較例5	C <sub>12</sub> I-テル 6 2.2	9 7.8	TPC	○	×	注2	8.8°	-	-
実施例3	C <sub>12</sub> I-テル 3 7.8	6 2.2	TPC	○	○	○	5.8°	5.0°	5.8°
実施例4	C <sub>12</sub> I-テル 3 0	6 2.2	TPC	○	○	○	6.2°	4.6°	5.2°
比較例6	C <sub>12</sub> I-テル 1 0	2 7.8	TPC IPC 7.8	○	○	○	2.2°	-	-

【0044】C<sub>12</sub>エーテル:5-ドデシルオキシイソフタル酸クロライド

TPC、IPC、注1及び注2については表1における40と同じ。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明の特定のポリアミド樹脂は有機溶剤溶解性が優れており、これを含有する液晶配向膜用組成物は耐熱性、耐液性に優れており、これを用いて低

温、短時間で強度の高い液晶配向皮膜を成膜できる。この液晶配向膜は、STN用配向制御膜として要求される高いプレチルト角を所望の値で得ることが出来る。本発明の液晶配向組成物を用いれば、基板、カラーフィルター、透明導電膜等に悪影響を与せず、高い歩留まりで液晶配向膜を備えた液晶挟持基板を得ることができ、該液晶挟持基板を用いてコントラスト及び視覚特性の優れた液晶表示素子を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 功二  
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内